Über

Einwirkung von Phosphorsulfobromid

auf

aliphatische und aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Max Pape

aus Neustadt (Westpr.).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meiner guten Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet!

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0060

H. Schiff[1] und Chevrier[2] gelang es im Jahre 1857 durch Einwirkung von Phosphorsulfobromid auf Anilin das Trianilid der Sulfophosphorsäure $PS(HNC_6H_5)_3$ darzustellen, eine Verbindung, die später von Knop[3] rein und krystallisiert erhalten und auch durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Anilin dargestellt wurde. Rudert[4] erhielt einige höhere Homologe derselben.

Durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin erhielten später A. Michaelis und Kärsten[5] eine Verbindung von der Zusammensetzung C_6H_5NPSCl, die sie Sulfophosphazobenzolchlorid nannten und der sie die rationelle Formel $C_6H_5N=PSCl$ gaben, so dass sie nach der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 . HCl + PSCl_3 = C_6H_5N:PSCl + 3HCl$$

entstanden sein konnte.

Auch zahlreiche Homologe dieser Verbindung wurden erhalten. Bei dieser Reaktion entsteht aber nicht wie bei der entsprechenden Einwirkung von Phosphoroxychlorid ein Sulfochlorid, $C_6H_5NHPSCl_2$, sondern dasselbe verliert sofort Salzsäure, indem es in die Sulfophosphazoverbindung übergeht.

---

[1] A. 101, 320.
[2] Zeitschrift f. Chemie, 11, 539.
[3] Inaugural-Diss., Giessen 1888.
[4] B. 26, 565.
[5] B. 28, 1237.

Aus sekundären Basen dagegen wurden solche Sulfochlorphosphine leicht erhalten und zwar unter Anwendung der aliphatischen Amine.

So kam Hülsberg[1] z. B. bei seinen Untersuchungen zu dem Resultat, dass bei der Wechselwirkung von Phosphorsulfochlorid und Diäthyl-, Dipropylamin etc. sowohl ein und zwei, als auch sämmtliche drei Chloratome je nach den Bedingungen durch die einwertigen Reste $(C_2H_5)_2N$—, $(C_3H_7)_2N$— ersetzt werden können.

Diese Verbindungen stellen mit Ausnahme des primären Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin, welches krystallinisch ist, goldgelbe Flüssigkeiten mit starkem Lichtbrechungsvermögen dar, von ausserordentlicher Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren. Sie lassen sich mit Wasserdampf sowie in vollkommen reinem Zustande im Vakuum unzersetzt destillieren. Durch Ersetzung der noch vorhandenen Chloratome sind sie in Alkohol und Phenolester überführbar.

Von Herrn Professor A. Michaelis war mir nun die Aufgabe gestellt worden, zu untersuchen, wie sich die Reaktion bei Einwirkung von Phosphorsulfobromid auf genannte Amine gestalte.

Bei der Untersuchung dieser Einwirkung wurden folgende Momente als wesentliche erkannt.

Lässt man Phosphorsulfobromid auf Diäthylamin in unverdünntem Zustande einwirken, so gelangt man unter heftiger Reaktionserscheinung stets zu den tertiären Verbindungen. Die Darstellung letzterer durch einfaches Hinzusetzen des Amins zum Phosphorsulfobromid ist jedoch nicht empfehlenswert, da sich hierbei dunkelgefärbte, meist braune Flüssigkeiten ergaben, die sich auf keine Weise entfärben liessen und, da sie nicht ohne Zersetzung im luftverdünnten Raume destillierbar waren, nur in diesem unreinen Zustande erhalten werden konnten. Auf eine

[1] Inaugural-Diss., Rostock 1896.

geeignetere Darstellungsmethode wird unten näher hingewiesen werden.

Die primären Sulfobromphosphine erhält man durch Einwirkung der beiden Körper auf einander in verdünntem Zustande. Da das sich hierbei bildende bromwasserstoffsaure Salz in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther löslich ist, so wurde zu dem in Petroläther gelösten und in geringem Überschuss vorhandenen Sulfobromid das in demselben Lösungsmittel befindliche Amin zugetropft.

Genannte Verbindungen stellen, mit Ausnahme des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin, das einen schön krystallisierenden Körper bildet, gelbe, sich leicht bräunende Flüssigkeiten dar, von stark aromatischem, zum Teil die Schwefelverbindung verrathendem Geruch vom spez. G. $>$ als 1.0. Während die entsprechenden Chlorverbindungen sehr beständige, im Vakuum destillierbare Körper sind, lassen sich die N-Sulfobromphosphine zwar mit Wasserdampf obwohl unter starker Zersetzung noch destillieren, zersetzen sich jedoch beim Aufbewahren durch den Wasserdampf der Luft schon nach kurzer Zeit, ein Umstand, der mit der Höhe der am Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatomzahl zunimmt.

Entsprechend der geringen Beständigkeit des Phosphorsulfobromids im Vergleiche zum Sulfochlorid sind die erhaltenen N-Sulfobromphosphine im Vakuum ohne Zersetzung nicht mehr destillierbar. Mit Wasserdampf gehen sie allerdings noch über, zersetzen sich jedoch bei diesem Prozess nicht unbedeutend unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung von Phosphorsäure.

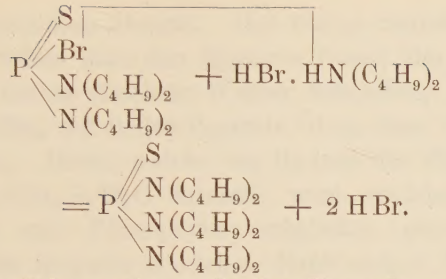
Wie die von Hülsberg näher untersuchten N-Sulfochlorphosphine liessen sich auch die erhaltenen Sulfobromphosphine des Diäthylamins, Dipropylamins, Diisobutylamins in Ester, tertiäre N-Phosphine, Anilide etc. überführen.

Der Darstellung und Einwirkung der tertiären N-Phosphinsulfide ist bereits oben Erwähnung gethan; die Dar-

stellung der Anilide und ihrer Abkömmlinge glückte erst nach mehrfachen, zum Teil vergeblichen Versuchen. Sie gelang nur beim Erwärmen des perimären Phosphins mit 4 Mol. Anilin oder Derivaten desselben im zugeschmolzenen Rohr. Im offenen Kolben fand bei gleicher Temperatur noch keine Einwirkung, beim weiteren Erhitzen Zersetzung unter Schwefelwasserstoffabgabe statt. Über diese Verbindungen wird weiter unten berichtet werden.

Von den erwähnten Derivaten zeigten sich als die beständigsten solche, die an Phosphor zwei Alkoholreste, z. B. OC_2H_5, oder zwei Anilinreste NHC_6H_5 gebunden enthielten. Die Beständigkeit der Derivate nahm hingegen erstens mit der Anzahl der am Phosphor gebundenen Stickstoffatome ab, wie das zufolge der Stellung der beiden Elemente im periodischen System erklärbar ist; ferner mit der wachsenden Grösse des am Stickstoff gebundenen Radicals.

Die sekundären Verbindungen konnten nach mehrfach angestellten Versuchen nicht erhalten werden. Erwärmt man nämlich die Benzollösung der primären Verbindung mit 2 Mol. des Amins auf 90—100°, so tritt nur eine teilweise Umsetzung selbst nach achttägigem Erwärmen ein. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte noch das Vorhandensein von primärem Phosphin; wurde die Temperatur auf 110—120° erhöht, so führte die Operation sofort zur tertiären Verbindung. Selbst bei der Einwirkung von 2 Mol. Amin auf 1 Mol. primären Phosphins entstand beim Erwärmen auf 120° die tertiäre Verbindung. Es musste demnach das entstandene bromwasserstoffsaure Salz in folgender Weise auf das Phosphin eingewirkt haben:



Schliesslich wurde noch der Versuch unternommen, die sekundären Verbindungen im Schiessrohr darzustellen. Hierbei war die zu erwartende Thatsache zu konstatieren, dass eine Einwirkung des bromwasserstoffsauren Salzes in vorher erwähntem Sinne unter Druck nicht vor sich ging; jedoch führte diese Methode ebensowenig zu dem erwünschten Ziele. Es entstanden stets, wie die Analysen ergaben, Gemische primären und sekundären Phosphins. Jedenfalls hatte man die Darstellung des sekundären Phosphins nicht in der Hand, sie war von rein zufälliger Dauer und Höhe der Erwärmung abhängig.

Es musste daher von der Darstellung der sekundären Verbindungen Abstand genommen werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Phosphorsulfobromid.

Das Phoshorsulfobromid, das zuerst von Baudrimont[1] durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Schwefelwasserstoff und durch direkte Vereinigung von Phosphortribromid mit Schwefel dargestellt worden ist, wurde zunächst nach der von A. Michaelis[2] im Jahre 1872 angegebenen Methode gewonnen.

Nach dieser wurden gleiche Teile Phosphor und Schwefel für sich in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann die klaren Lösungen vereinigt. Es konnte dies, wie A. Michaelis anführt, ganz ohne Gefahr unternommen werden, da Phosphor und Schwefel in Lösung nicht aufeinander einwirken.

Zu der so erhaltenen Flüssigkeit lässt man unter stetem Abkühlen aus dem Scheidetrichter tropfenweise 8 Teile Brom fliessen und destilliert nach beendigter Einwirkung den Schwefelkohlenstoff, zuletzt im Kohlensäurestrom ab. Man erhält so eine meist trüb aussehende Flüssigkeit, die man nun mit grosser Flamme möglichst schnell destilliert. Das zuerst Uebergehende fängt man zweckmässig als noch etwas schwefelkohlenstoffhaltig für sich auf. Es geht so das Sulfobromid unzersetzt über, welches sich teils im Hals der Retorte, teils in der Vor-

[1] Zeitschrift für Chemie 1862. 120.
[2] Annalen 164. 9.

lage in Krystallen absetzt. Das übrige Sulfobromid wird erhalten, indem man den flüssigen Inhalt der Vorlage so lange mit immer frischem Wasser behandelt, bis das anfänglich gelbe, am Boden liegende Öl zu einer festen Masse erstarrt ist. Diese, welche ein Hydrat des Phosphorsulfobromids $PSBr_3 + H_2O$ darstellt, wird, nachdem sie durch Abpressen mit Fliesspapier möglichst getrocknet, im Reagensglas langsam erwärmt. Nach einiger Zeit sammelt sich das Krystallwasser über dem flüssigen Phosphorsulfobromid an. Das Wasser konnte teils durch Abgiessen, teils durch Abtupfen mit Fliesspapier vollständig entfernt werden, so dass das reine Phosphorsulfobromid zurückblieb.

Das Phosphorsulfobromid stellt, wie bereits A. Michaelis angiebt, gelbe Octäder des regulären Systems dar, welche aus einer Lösung von Phosphortribromid gut ausgebildet erhalten werden können. Sie schmelzen bei 38° C. Das Sulfobromid ist löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid und -tribromid. Mit Alkohol bildet es den Ester: $PS(OC_2H_5)_3$, eine farblose, aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

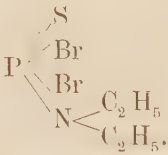
Gegen Wasser ist das Sulfobromid ziemlich beständig. In der Kälte wird es erst nach längerer Zeit angegriffen, beim Erhitzen geht die Einwirkung schneller vor sich, ein grosser Teil des Bromids geht aber mit Wasserdämpfen über.

Die Ausbeute nach genanntem Verfahren ist keine reichliche. Es wurden deshalb Versuche zwecks quantitativer Darstellung angestellt, indem Phosphortribromid mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt wurde. Der Schwefel löste sich bei dieser Temperatur, während die Flüssigkeit eine braunrote Farbe annahm. Der Inhalt des Rohres, der neben freiem Schwefel aus Phosphorsulfobromid bestand, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Es zeigte sich nun, dass genannte Verbindung bei 78° C. und 10 mm Druck unzersetzt als

goldgelbe, schwere Flüssigkeit überging, die in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage zu schönen, gelben Oktädern erstarrte. Wurde die Destillation so ausgeführt, dass keine Verunreinigung durch Überspritzen aus dem Fraktionskolben in die Vorlage gelangte, so erstarrte das Phosphorsulfobromid sofort, wenn man es noch flüssig aus einem Gefäss ins andere goss. Enthielt es jedoch Spuren von Verunreinigungen (Schwefel, phosphorige Säure), so blieb es oft wochenlang flüssig.

Das reine Phosphorsulfobromid lässt sich, vor Feuchtigkeit und Licht geschützt, etwa 3—4 Wochen unzersetzt aufbewahren. Steht es jedoch in Verbindung mit feuchter Luft, so tritt bald Zersetzung ein, erkennbar an der reichlichen Entwicklung von Bromwasserstoff.

Darstellung von Diäthylamin-N-sulfobromphosphin.

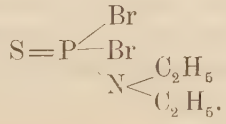


Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, konnten die N-Sulfobromphosphine nur erhalten werden durch Zutropfen der stark verdünnten Aminlösung zu dem ebenfalls in Lösung befindlichen Phosphorsulfobromid. Wurde das Amin direkt zum Phosphorsulfobromid zugesetzt, so entstanden unter äusserst heftiger Wärmeentwickelung und vollständiger Schwärzung trotz Kühlung mit Eiswasser stets tertiäre N-Phosphinsulfide.

Die Darstellung geschah daher auf folgende Weise: Eine möglichst verdünnte ätherische Lösung von 14,6 g (2 Mol.) Diäthylamin wurde einer ebenfalls ätherischen Lösung von 30,3 g (1 Mol.) Phosphorsulfobromid unter stetem Schütteln tropfenweise zugesetzt. Die Reaktion ging auf diese Weise ohne erhebliche Wärmeentwicklung

unter Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Salz vor sich. Nach 2—3 stündigem Erwärmen des Gemisches am Rückflusskühler wurde vom genannten Salz abfiltriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einem Gemenge von Phosphorsulfobromid und Diäthylaminsulfobromphosphin. Dasselbe wurde zur Entfernung des ersteren mit Wasser geschüttelt und schliesslich mittelst eines kräftigen Dampfstromes überdestilliert. Unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ging nun eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit über, die sich in der Vorlage am Boden ansammelte. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs wurde anfangs auf die aus Phosphorsulfobromid mittelst Wasserdampf entstandene und weiter zersetzte Sulphophosphorsäure zurückgeführt; jedoch stellte sich bald durch die während der ganzen Operation vorhandene Entwickelung des Gases und die verhältnismässig geringe Ausbeute des Phosphins — sie betrug im Mittel $^3/_5$ der theoretischen Menge — heraus, dass das Sulfobromphosphin von Wasserdampf ziemlich stark zersetzt wurde.

Zur Reinigung des so gewonnenen Phosphins wurde dasselbe durch Ausschütteln mit Äther im Scheidetrichter vom Wasser befreit, der Äther nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat verdunstet und der Rückstand nochmals mit Petroläther, als dem einzigen Lösungsmittel des Phosphins, in dem das bromwasserstoffsaure Salz unlöslich ist, aufgenommen. Die nach dem Verdunsten des Petroläthers restierende Verbindung stellte, wie erwähnt, eine hellgelbe klare Flüssigkeit von stark aromatischem, nicht unangenehmem Geruch dar, welcher, wie die Untersuchung derselben ergab, folgende rationelle Formel zugeschrieben werden muss:



Das N-Sulfobromphosphin ist löslich in Benzol, Äther, Petroläther, Alkohol und Eisessig; in Wasser absolut unlöslich, desgleichen in Salzsäure und verdünnter Natronlauge. Mit Wasser, oder auch nur im offenen Gefäss längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, zeigte dasselbe eine allmählige Zersetzung unter Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Salz, die in folgendem Sinne vor sich ging:

$$P\begin{cases} S \\ Br_2 \\ N(C_2H_5) \end{cases} + 4\,H_2O = H_2S + H_3PO_4 + 2\,HBr + HN(C_2H_5)_2.$$

Mit konzentrierter Natronlauge längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt, erfolgt gänzliche Zersetzung der Verbindung in Diäthylamin, Phosphorsäure, Bromwassnrstoffsäure und Schwefelwasserstoff

$$PSBr_2N(C_2H_5)_2 + 7\,NaOH = Na_3PO_4 + Na_2S + 2\,NaBr + NH(C_2H_5)_2 + 3\,H_2O.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,2120 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,1249 g CO_2 und 0,0685 g H_2O, entsprechend 0,03515 g C und 0,007611 g H.

Brombestimmung:

0,2125 g gaben, mit Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat im Rohr erhitzt 0,2687 g AgBr, entsprechend 0,22868 Br.

Phosphorbestimmung:

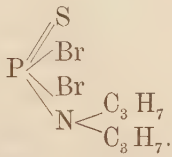
0,4058 g gaben, mit Salpetersäure im Rohr erhitzt, 0,1555 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,043427 g P.

Schwefelbestimmung:

0,1521 g, mit Salpetersäure im Rohr erhitzt, gaben 0,1216 g $BaSO_4$, entsprechend 0,01670 g S.

Berechnet:	Gefunden:
C = 16,27,	16,58,
H = 3,38,	3,59,
Br = 54,23,	53,79,
P = 10,50,	10,70,
S = 10,84.	10,97.

Darstellung von Dipropylamin-N-sulfobromphosphin.



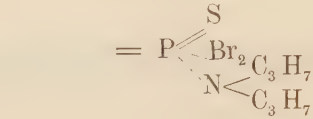
Die Darstellung der primären Dipropylaminverbindung erfolgte in analoger Weise wie die des primären Diäthylaminphosphins.

Zu 30,3 g (1 Mol.) Phosphorsulfobromid in petrolätherischer Lösung wurde die ätherische Lösung von 20,2 g (2 Mol.) Dipropylamin unter ständigem Schütteln zugesetzt. Die vom bromwasserstoffsauren Salz abfiltrierte Lösung wurde abdestilliert, der Rückstand zunächst mit wenig Wasser zur Zerlegung des überschüssigen Sulfobromids geschüttelt und schliesslich mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat ging auch in diesem Falle in Form einer gelblichen öligen Flüssigkeit über. Während der ganzen Destillation wurde ein merkbarer Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen, ein Beweis, dass auch diese ebenso wie die entsprechende primäre Diäthylaminverbindung nicht ohne Zersetzung überging. Die Ausbeute war eine etwas geringere, als bei der primären Diäthylaminverbindung.

Zur Trennung des Produktes vom übergegangenen Wasser wurde das Destillat im Scheidetrichter mit Äther

ausgeschüttelt, die abgehobene ätherische Lösung mit Calciumkarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Exsikkator verdunstet.

Der Rückstand, eine ähnlich wie die primäre Äthylverbindung aussehende gelbe Flüssigkeit mit einem penetranten aromatischen, wenig angenehmen Geruch, erwies sich, wie die Analysen ergaben, als das primäre Dipropylamin-N-sulfobromphosphin



Auch in diesem Falle ergab die Destillation mit Wasserdämpfen ein analysenreines Produkt. Das Dipropylaminphosphin musste unter sorgfältiger Verhütung vor Zutritt von Feuchtigkeit aufbewahrt werden, da es durch dieselbe in gleichem Sinne, wie die Aethylverbindung zersetzt wurde. Spez. G. 1,523.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Verbrennung:

0,1851 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1545 g CO_2 und 0,0783 H_2O, entsprechend 0,042136 g C und 0,0087 g H.

Brombestimmung:

0,2136 g mit rauchender Salpetersäure, unter Zusatz von Silbernitrat im Rohr oxydiert, gaben 0,2456 g AgBr, entsprechend 0,104510 g Br.

Schwefelbestimmung:

0,3152 g, mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt, gaben 0,2359 g $BaSO_4$, entsprechend 0,032398 g S.

Phosphorbestimmung:

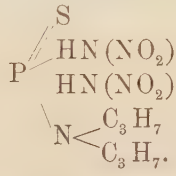
0,3803 g, mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt, gaben 0,1318 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,036828 g P.

Berechnet %:	Gefunden %:
C = 22,29,	22,76,
H = 4,33,	4,70,
Br = 49,53,	48,92,
S = 9,90,	10,27,
P = 9,59.	9,67.

Das primäre Dipropylamin-N-sulfobromphosphin mischt sich in jedem Verhältnis mit Äther, Petroläther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Xylol. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken auf den Körper nicht ein. Konzentrierte Natronlauge zerlegt jedoch die Verbindung in ähnlicher Weise wie die Äthylaminverbindung.

Derivate des primären Dipropylamin-N-sulfobromphosphin.

m-Nitranilid des primären Dipropylamin-N-sulfobromphosphin.



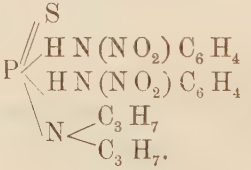
Zur Darstellung des m-Nitranilids wurden 3,23 g (1 Mol.) primären Phosphins mit 5,52 g (4 Mol.) m-Nitranilin im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Schon unterhalb 100° kam das Gemenge zum Schmelzen, um bei 105° etwa krystallinisch zu erstarren.

Zur vollständigen Einwirkung der beiden Substanzen auf einander wurde das Erwärmen im Schiessrohr circa 2 Stunden fortgesetzt, sodann der gelbe Krystallbrei im Mörser fein zerrieben und zur Entfernung des bromwasserstoffsauren Nitranilins mit Wasser, dem etwas verdünnte Essigsäure zugesetzt war, so lange gewaschen, bis das

ablaufende Wasser jede Spur von Gelbfärbung verloren hatte und der Rückstand auf dem Filter mit der Kupferoxydperle keine Halogenreaktion mehr zeigte.

Das Nitranilid wurde nun auf einer Thonplatte im Exsikkator getrocknet und darauf umkrystallisiert. Schön ausgebildete Krystalle liessen sich nicht erhalten. Die Verbindung krystallisierte aus Äther, dem 1/3 seines Volumens absoluter Alkohol zugesetzt war, in feinen goldgelben glänzenden Nädelchen. Die Verbindung ist schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Benzol, am leichtesten in Eisessig. Schmelzpunkt 202 °.

Die Analyse führte zu der Formel:

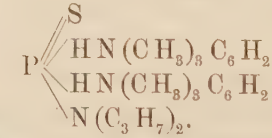


Verbrennung:

0,1713 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben bei 22 ° und 766 mm Druck 23,4 ccm N, entsprechend 0,0267228 g N.

Berechnet %:	Gefunden %:
N = 16,01.	15,60.

Pseudocumidid des Dipropylamin-N-sulfobromphosphin.



Die Darstellung des Pseudocumidids konnte in ähnlicher Weise ausgeführt werden, wie die des Nitranilids. Das fein zerriebene Pseudocumidin (4 Mol.) wurde mit Dipropylaminphosphin (1 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr so weit erhitzt, bis die anfangs zu einer gleichförmigen Flüssigkeit geschmolzene Masse krystallinisch erstarrte. Nachdem das Erwärmen des so fest gewordenen

Gemisches noch einige Zeit fortgesetzt war, wurde der Inhalt, der aus einem mit harziger Substanz durchsetzten Krystallbrei bestand, im Mörser mit Wasser und verdünnter Essigsäure wiederholt gewaschen. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis weder bromwasserstoffsaures noch essigsaures Pseudocumidin, herrührend von einem Überschuss des letzteren, nachzuweisen war. Der Rückstand, das Pseudocumidid, stellte nun eine hellbraune, weiche klebrige Masse dar, die, um sie fest zu erhalten, kurze Zeit mit Eiswasser behandelt wurde. Die dann erstarrte Masse wurde im Exsikkator auf Thonplatten getrocknet. Zur Reinigung des Körpers wurde versucht, die getrocknete Substanz zum Krystallisieren zu bringen. Die Schwierigkeit hierbei bestand darin, dass die aus Alkohol wie aus Äther anschiessenden Krystalle dieselbe schmutzigbraune Farbe zeigten, die die Substanz vorher hatte. Der Versuch, das Pseudocumidid aus Eisessig umzukrystallisieren, führte zum Ziel. Es bildeten sich am Boden weisse, prismatische Säulen, die, auf Thonplatten gebracht und über Aetzkali und Schwefelsäure getrocknet, nach dem nochmaligen Umkrystallisieren glänzend weisse Krystalle ergaben.

Der Schmelzpunkt lag ca. 30° niedriger als der, der weiter unten beschriebenen Diisobutylaminverbindung. Die Krystalle schmolzen glatt bei 108°.

Das Pseudocumidid löste sich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Eisessig.

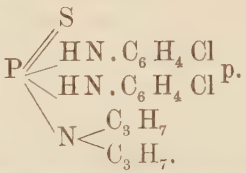
Analyse:

Verbrennung:

0,2083 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben bei 20° C. und 766 mm Druck 17,5 ccm N, entsprechend 0,0201845 g N.

Berechnet %:	Gefunden %:
N = 9,74.	9,69.

p-Chloranilid des Dipropylamin-N-sulfobrom-phosphin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden mehrere Versuche ausgeführt, von denen nur einer zum Ziele führte.

Es lag nahe, anzunehmen, dass ein Rest des p-Chloranilin als starke Basis und als eine feste, beständige Verbindung leicht für die beiden noch vorhandenen Bromatome eintrete.

Es wurde daher bei einem Versuche 1 Mol. des primären Phosphins mit 4 Mol. Chloranilin in einem mit Steigrohr versehenen Kolben zunächst im Wasserbade, dann Ölbade erwärmt. Im ersten Falle blieben genannte Körper ohne jede Einwirkung auf einander. Erst beim Erhitzen im Ölbade auf 130° trat eine Reaktion ein, jedoch unter so starker Schwefelwasserstoffentwicklung, dass der Versuch als gescheitert aufgegeben werden musste.

Ein anderer, die Darstellung des Anilids im zugeschmolzenen Rohr, ergab ein günstiges Resultat.

Es wurden daher 6,46 g (1 Mol.) primären Phosphins mit 5,1 g (4 Mol.) fein gepulverten p-Chloranilins im zugeschmolzenen Rohr erwärmt. Schon wenige Grade über 100° kam das Gemisch ins Schmelzen, um bei 120° zu einer festen krystallinischen Masse zu erstarren. Das Rohr wurde noch etwa eine Stunde genannter Temperatur ausgesetzt, dann der Rohrinhalt mit stark verdünnter Essigsäure im Mörser angerieben und darauf auf dem Filter so lange gewaschen, bis im abfliessenden Wasser essigsaures-p-Chloranilin nicht mehr nachzuweisen war. Der Rückstand bestand aus einer braunen, weichen Masse, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Krystalle gab.

Die Verbindung stellt rein weisse, säulenförmige Krystalle dar, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Schmelzpunkt 145°.

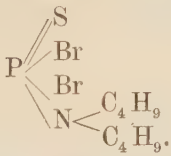
Die Analyse führte zu der oben angegebenen Formel.

Verbrennung:

0,1717 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 15,5 ccm N bei 759 mm Druck und 25° C., entsprechend 0,017267 g N.

Berechnet %:	Gefunden %:
N = 10,09.	10,05.

Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin.



Wie sich erwarten liess, konnte die Diisobutylaminverbindung in genau analoger Weise wie die bereits genannten N-sulfobromphosphine dargestellt werden.

Schon beim Behandeln des Rückstandes, erhalten beim Destilliren des ätherischen Filtrats vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsaurem Diisobutylamin mit Wasser, zeigte sich durch den entstandenen Krystallbrei, dass die Verbindung nicht ein flüssiger, sondern ein fester Körper sei. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging derselbe in Form einer schönen, rein weissen krystallinischen Masse über. Die Destillation wurde so lange unterhalten, bis das Wasser im Desillierkolben fast klar erschien.

Die Substanz, die sich teils in der Vorlage, teils im Rohr des Kühlers befand, wurde gesammelt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung ist löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther, Petroläther, schwer löslich in Metylalkohol.

Ihre Beständigkeit, die sich schon bei der Destillation mit Wasserdampf durch die äusserst minimale Entwicklung von Schwefelwasserstoff äusserte, liess sich besonders dadurch nachweisen, dass sie selbst nach 8tägigem Aufbewahren unter Wasser vollständig unverändert blieb.

Aus Äther umkrystallisiert, schied sie sich in weissen Blättchen ab, die der Borsäure täuschend ähnlich aussahen und sich ebenso wie diese fettig anfühlten. Aus Alkohol krystallisierte die Verbindung in langen schönen Säulen des monoklinen Systems, die den Schmelzpunkt 66° hatten. Das Diisobutylaminphosphin riecht stark, doch nicht angenehm aromatisch, ebenso wie das entsprechende Diäthyl- und Dipropylaminphosphin, die Schwefelverbindung stark verratend.

Analysen:

Verbrennung:

0,2707 g, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,2685 g CO_2 und 0,1325 g H_2O, entsprechend 0,073227 g C und 0,014722 H.

Stickstoffbestimmung:

0,2750 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 9,6 ccm N bei 763 mm Druck und 20° C., entsprechend 0,01102752 g N.

Phosphor und Schwefelbestimmung:

0,2348 g, mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt gaben 0,0764 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,1596 g $BaSO_4$, entsprechend 0,021336 g P und 0,021919 g S.

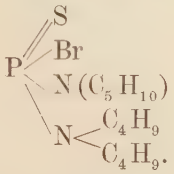
Brombestimmung:

0,2231 g, im Rohr mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat erhitzt, ergaben 0,2365 g AgBr, entsprechend 0,100638 g Br.

Berechnet %:	Gefunden %:
C = 27,35,	27,05,
H = 5,12,	5,43,
N = 3,98,	4,01,
P = 8,83,	9,08,
S = 9,11,	9,33,
Br = 45,58.	45,10.

Derivate des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin.

Monopiperidid des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin.



Infolge der glatten Einwirkung von Piperidin auf Phosphorsulfochlorid[1] und der ausserordentlichen Beständigkeit der erhaltenen Verbindungen wurde, ausser dem später zu erwähnenden Monopiperidin-N-sulfobromphosphin, die Darstellung gemischter sekundärer Verbindungen versucht, indem z. B. ein Bromatom des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin durch den Piperidinrest ersetzt wurde.

Die Darstellung geschah in der bereits mehrmals erwähnten Weise so, dass das in wasserfreiem Petroläther gelöste Piperidin der petrolätherischen Lösung von Diisobutylaminsulfobromphosphin tropfenweise zugesetzt wurde. Das Gemisch wurde am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis der Geruch des Piperidins nicht mehr wahrzunehmen war. Darauf wurde vom bromwasserstoffsauren Piperidin abfiltriert und der Petroläther im Vakuum verdunstet.

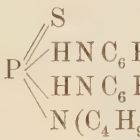
Der Rückstand, eine braune Flüssigkeit, konnte im Vakuum nicht destilliert werden und liess sich daher nicht im reinen Zustand erhalten, doch zeigte eine Stickstoffbestimmung, dass nur ein Piperidinrest eingetreten war.

0,1868 g, mit Bleichromat verbrannt, ergaben bei 17 ° und 757 mm Druck 12,2 ccm N, entsprechend 0,0141019 g N.

Berechnet %:	Gefunden %:
N = 8,45.	7,88.

[1] Diese Verbindungen sind von Herrn Steinkopf untersucht.

Anilid des Diisobutylamin-N-sulfobrom-phosphin.



3,51 (1 Mol.) Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin wurden mit 3,72 g (4 Mol.) Anilin im Schiessrohr auf 110° erhitzt. Der Inhalt wurde bei 80° etwa flüssig und bei 110° zu einem Krystallbrei. Die Temperatur durfte nicht über 115° erhöht werden.

Bei einem zweiten Versuch zur Feststellung der für die Darstellung günstigsten Temperatur fand bei 120° bereits Schwefelwasserstoffentwicklung statt. Zur Entfernung der etwa nicht zur Reaktion gelangten Substanzen wurde der Inhalt der Röhre zunächst mit Petroläther behandelt und dann nach dem Verdunsten desselben mit Wasser gewaschen. Das Anilid blieb als harzige, gelbbraune Masse zurück; nach dem Trocknen derselben auf Thonplatten im Vakuumexsikkator wurde sie aus Eisessig umkrystallisiert.

Das Anilid stellt säulenförmige Krystalle dar, die in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig löslich, fast unlöslich in Petroläther sind.

Es ist dieselbe Verbindung, die Hülsberg[1] durch Einwirkung von Anilin auf Diisobutylamin-n-sulfochlorphosphin erhielt.

Analyse:

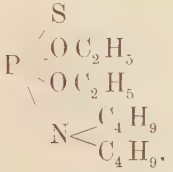
Phosphor- und Schwefelbestimmung:

0,1133 g, im Rohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt, ergaben 0,0346 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,0728 g $BaSO_4$, entsprechend 0,009663 g P und 0,009998 g S.

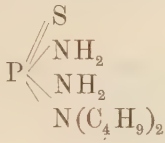
Berechnet %:	Gefunden %:
P = 8,26,	8,52,
S = 8,53.	8,82.

[1] Dissertation des Verfassers.

Diäthylester des Diisobutylamins-N-sulfobrom-phosphin.



Beabsichtigt wurde die Darstellung des Amids

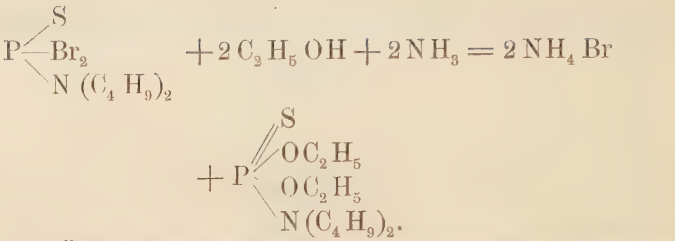


Zu diesem Zwecke wurde das primäre Phosphin mit vollkommen wasserfreiem alkoholischen Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt.

Schon bei 60° fand Abscheidung von Bromammonium statt. Nach 2stündigem Erwärmen im Wasserbade wurde die alkoholische Lösung unter jeglicher Vermeidung von Feuchtigkeit der Luft vom entstandenen Bromammonium mit grosser Sorgfalt abfiltriert und der Alkohol im Vakuumexsikkator verdunstet. Es hinterblieb eine gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, die sich der Analyse zufolge nicht als das vermeintliche Amid, sondern als den von Hülsberg[1] erhaltenen und näher charakterisierten Aethylester ergab.

Zur Einwirkung auf die beiden Bromatome war dem nach der Äthylalkohol unter Bildung von Bromwasserstoffsäure gelangt, die sich mit dem Ammoniak zu Brom-ammonium vereinigt hatte.

[1] Dissertation des Verfassers.



Der Äthylester, der sich als vollkommen analysenrein erwies, konnte längere Zeit ohne die geringste Zersetzung aufbewahrt werden. Es zeigte sich in diesem Falle deutlich, dass durch den Eintritt der beiden „positiven" Äthylgruppen der Verbindung grosse Beständigkeit verliehen wird.

Die Analysen gaben folgende für die Verbindung stimmenden Zahlen:

Schwefelbestimmung:

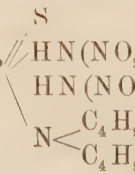
0,2650 g im Rohr, mit rauchender Salpetersäure erhitzt, ergaben 0,2258 $BaSO_4$, entsprechend 0,031011 g S.

Phosphorbestimmung:

0,2650 g, im Rohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt, gaben 0,1095 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,090581 g P.

Berechnet %:	Gefunden %:
S = 11,38,	11,70,
P = 11,03.	11,54.

m-Nitranilid des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin.



Die Darstellung dieses Phosphinanilids geschah in der bereits oben öfter angegebenen Weise aus 3,51 g (1 Mol.) Sulfobromphosphin und 5,52 g (4 Mol.) m-Nitranilin durch Erhitzen im Rohr auf 120°. Das Reaktionsprodukt

wurde wiederholt mit stark verdünnter Essigsäure gewaschen und der Rückstand auf Thonplatten im Exsikkator getrocknet.

Das Anilid konnte beim Auskrystallisieren aus Eisessig in schönen Krystallen erhalten werden. Erwärmung des Lösungsmittels musste vermieden werden, da dann starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat.

Das Phosphin-m-nitranilid stellt feine, gelbe Nädelchen dar, die, im trocknen Reagensglas erhitzt, schwach verpuffen. Sie lösen sich leicht in Eisessig, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und sind fast unlöslich in Petroläther. Schmelzpunkt 192 °.

Analysen:

Verbrennung:

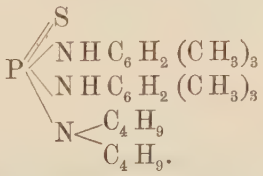
0,1405 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben bei 21 ° C. und 758 mm Druck 18,2 ccm Stickgas, entsprechend 0,020664 g N.

Phosphorbestimmung:

0,1723 g, im Rohr mit Salpetersäure erhitzt, gaben 0,0452 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,012623 g P.

Berechnet %:	Gefunden %:
N = 15,05,	14,70,
P = 6,66.	7,32.

Pseudocumidid des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin.



Auch die Darstellung obiger Verbindung, in der bereits ein verhältnismässig grosser Komplex von Molekülen am Phosphor gebunden ist, gelang durch Einwirkung von Pseudocumidin auf Diisobutylaminphosphin

und ergab ein schön krystallisierendes, äusserst beständiges Präparat.

Trotz des niederen Schmelzpunktes des Pseudocumidins und der relativ grossen Beständigkeit des Phosphins konnte die Verbindung durch direkte Einwirkung der Verbindungen aufeinander, d. h. durch Zusammenschmelzen beider Substanzen im Wasser- oder Ölbade, nicht erhalten werden.

Im zugeschmolzenen Rohr ging die Umsetzung glatt von statten. 2 g (1 Mol.) primären Phosphins wurden mit 3 g (4 Mol.) Pseudocumidin einer Temperatur von 115° 2 Stunden lang ausgesetzt.

Die erhaltene Masse wurde nach dem Reinigen im Exsikkator auf einer Thonplatte getrocknet und stellte so ein braunweisses Pulver dar. Die Reindarstellung der Verbindung durch Umkrystallisiren bot einige Schwierigkeiten.

Aus Alkohol bildeten sich zwar leicht in kurzer Zeit schöne Krystalle, die aber mehr oder weniger braun gefärbt erschienen. Nach einigen Versuchen erwies sich der Eisessig als vorzügliches Mittel, die Verunreinigungen zu entfernen. In der Kälte in demselben gelöst, schied sich das Pseudocumidid beim Stehen im Exsikkator über Kaliumhydroxyd bald in schönen weissen Nadeln ab, die sich aus Alkohol umkrystallisiert zu warzenförmigen Gebilden gruppierten.

Das Pseudocumidid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eissessig; schwer löslich in Petroläther. Schmelzpunkt 134° C.

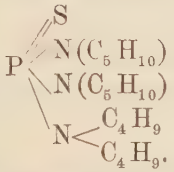
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Verbrennung.

0,1280 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben bei 24° und 764 mm Druck 10,5 ccm Stickgas, entsprechend 0,01183875 g N.

Berechnet %:	Gefunden %:
N = 9,15.	9,24.

Dipiperidid des Diisobutylamin-N-sulfobrom-phosphin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4 Mol. Piperidin zu 1 Mol. primären Phosphins in unverdünntem Zustande gegeben; die Reaktion ging unter knatterndem Geräusch vor sich. Das Gemisch wurde darauf einige Zeit im Wasserbade erwärmt und schliesslich zur Entfernung des bromwasserstoffsauren Salzes und etwa noch vorhandenen freien Piperidins mit stark verdünnter Essigsäure gewaschen.

Das rückständige Produkt bildete eine missfarbige, braune, dickflüssige Masse, die auf keine Weise, weder durch Kochen mit Tierkohle, noch durch Destilliren im Vakuum rein erhalten werden konnte.

Ein anderweitiger Versuch, die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr darzustellen, führte ebensowenig zu einem befriedigenden Resultate.

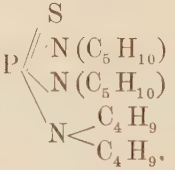
Es schien mir zweckmässig, die beiden Körper in umgekehrter Weise auf einander einwirken zu lassen, das Phosphin also dem Piperidin zuzusetzen, da gerade ein Überschuss des Piperidins vorhanden sein durfte. Dieser Versuch zeigte ganz andere Reaktionserscheinungen.

Während beim ersten Verfahren die Reaktion unter knatterndem Geräusch vor sich ging, konnte bei letzterm anfangs überhaupt keine Wirkung wahrgenommen werden. Erst als das Piperidin auf 70 ° etwa vorgewärmt und dann das Phosphin hinzugefügt wurde, fand die Einwirkung unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Piperidin lebhaft statt. Bei weiterem Zusatz des Phosphins wurde das Gemisch infolge des bromwasserstoffsauren Piperidins vollständig zu einem Magma und es zeigte sich

infolge der Wärmeentwicklung an den Einfallstellen eine Schwärzung. Dies konnte leicht dadurch verhindert werden, dass das doppelte Quantum Piperidin angewandt wurde. Das Phosphin konnte nun ohne Bedenken zugesetzt werden, indem die Base gleichsam als Lösungsmittel fungierte.

Nach dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit verdünnter Essigsäure hinterblieb das Piperidid als braune dicke Flüssigkeit von schwach aromatischem, nicht angenehmem Geruch.

Wie von vornherein anzunehmen war, liess sich auch diese Verbindung im Vakuum nicht destillieren. Trotzdem eine weitere Reinigung der Verbindung nicht vorgenommen werden konnte, ergaben die Analysen dass ohne Zweifel das Dipiperidid:



vorlag.

Analysen:

Phosphor- und Schwefelbestimmung.

0,3075 g, im Rohr mit Salpetersäure erhitzt, ergaben 0,1026 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,2120 g $BaSO_4$, entsprechend 0,028654 g P und 0,029110 g S.

Berechnet %:	Gefunden %:
P = 8,63,	9,31,
S = 8,91.	9,47.

Tertiäres Diisobutylamin-N-posphinsulflid.

$$\left[(C_4H_9)_2N\right]_3PS.$$

Wie eingangs erwähnt, wurde diese Verbindung durch Erwärmen von 1 Mol. primären Phosphins mit 4 Molekülen Diisobutylamin in Xylollösung auf 120 ° erhalten.

Da jedoch so schwer zu entfernende Nebenproducte entstehen, arbeitet man besser in Benzollösung, indem das Ganze am Rückflusskühler im Oelbad auf 120° erhitzt wird.

Als nach 2tägigem Erwärmen der Amingeruch verschwunden war, wurde vom bromwasserstoffsauren Salz abfiltriert, das Benzol im Vakuum abdestilliert und schliesslich der Rückstand, eine braune, dicke Flüssigkeit, zur Entfernung der letzten Spuren vom bromwasserstoffsauren Diisobutylamin nochmals mit Petroläther aufgenommen und die Lösung filtriert.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das Triamid als vollkommen klare, jedoch noch braun gefärbte Flüssigkeit, mit dem allen diesen Körpern eignen Geruch.

Eine weitere Reinigung war nicht möglich, da der Körper nicht unzersetzt flüchtig war. Die Analyse zeigte jedoch dass die erwartete Verbindung vorlag.

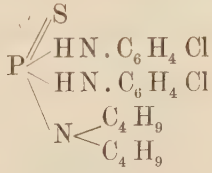
Analyse:

0,2360 g, mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt, ergaben 0,1261 $BaSO_4$, entsprechend 0,017318 g S.

Berechnet %:	Gefunden %:
S = 7,15.	7,33.

Die Verbindung ist wenig beständig.

Di-p-chloranilid des Diisobutylamin-N-sulfobromphosphin.



Auch die Darstellung dieses Körpers wird am besten im Schiessrohr ausgeführt, da beim Erhitzen der beiden Substanzen im offenen Kolben schon bei einer Temperatur von 105° etwa Schwefelwasserstoff auftrat.

Die Darstellung aus 2,0 g (1 Mol.) des primären Phosphins mit 2,4 g (4 Mol.) p-Chloranilin erfolgte in gleicher Weise, wie die des Pseudocumidids und Nitranilids im zugeschmolzenen Rohr. Auch die Reinigung des Produktes bot keine nennenswerten Schwierigkeiten. Die Krystallisation konnte nach einigen Versuchen aus einer alkoholischen Lösung der Verbindung beim Stehen im Exsikkator erreicht werden. Die Verunreinigungen sammelten sich beim Verdunsten in Form einer braunen, schmierigen Masse, die nicht zum Krystalliseren zu bringen war, am Rande an, während am Boden des Krystallisationsschälchens sich rein weisse Krystalle in prismatischen Säulen ansetzen.

Das Dichloranilid ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Schmelzpunkt 160° C.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

Phosphorbestimmung:

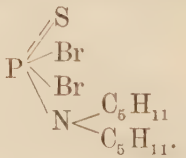
0,1861 g im Rohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt, gaben 0,0504 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,014075 g P.

Chlorbestimmung:

0,2103 g, mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat, im Rohr erhitzt, ergaben 0,1323 g AgCl entsprechend 0,032729 g Cl.

Berechnet %:	Gefunden %:
P = 6,98	7,56
Cl = 15,99.	15,56.

Diamylamin-N-sulfobromphosphin.



Diese Verbindung entsteht genau in derselben Weise wie die vorher beschriebenen Sulfobromphosphine. Da sie jedoch bei der Destillation mit Wasserdampf unter

Entwicklung von Schwefelwasserstoff völlig zersetzt wird, so musste ein Weg gefunden werden, die Verbindung möglichst rein unter Umgehung dieser Destillation herzustellen. Die Schwierigkeit hierbei bestand darin, dass das bei der Reaktion sich bildende bromwasserstoffsaure Diamylamin mit Ausnahme von heissem Wasser, welch letzteres die Verbindung selbst zersetzte, in wasserfreiem Äther und allen andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich ist. Bei genauer Untersuchung stellte sich heraus, dass das bromwasserstoffsaure Salz in wasserfreiem Petroläther fast vollkommen unlöslich war.

Die Darstellung des Diamylaminphosphins wurde deshalb unter Anwendung von wasserfreiem Petroläther als Lösungsmittel statt des Äthyläthers vorgenommen.

Es wurden wiederum zu einer petrolätherischen Lösung von 30,3 g (1 Mol.) Phosphorsulfobromid 31,3 g Diamylamin, ebenfalls in einer reichlichen Menge Petroläther gelöst, zugesetzt. Nach Entfernung des bromwasserstoffsauren Salzes durch Abfiltrieren und dem Verdunsten des Petroläthers im Vakuumexsikkator hinterblieb eine dunkelbraune, dicke Flüssigkeit. Schon am nächsten Tage zeigte sich trotz peinlichster Verhütung des Zutrittes von feuchter Luft eine krystallinische Abscheidung. Eine sofort ausgeführte Brombestimmung ergab dass ein Gemisch von primärem und sekundärem Phosphin vorläg.

Alle weiteren Versuche zur Reindarstellung der Verbindung waren erfolglos, so dass Sulfobromphosphine mit dem Amylrest nicht mehr darstellbar sind.

Analog den oben erwähnten von Hülsberg erhaltenen Chlorphosphinen stellte Steinkopf durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Piperidin sowohl das primäre als auch das sekundäre und tertiäre Piperidinphosphin dar. Dieselben bildeten ausserordentlich beständige Körper, die sich, wenn flüssig, ohne jede Zersetzung im Vakuum fraktionieren und lange aufbewahren liessen.

Es liess sich wohl voraussetzen, dass das so vorzüglich reagierende Piperidin und vielleicht auch Tetrahydrochinolin in gleicher Weise auf Phosphorsulfobromid einwirken würde, eine Vermutung, die durch einen Vorversuch bestätigt wurde.

Ich liess deshalb zu einer petrolätherischen Lösung von 30,3 g (1 Mol.) Phosphorsulfobromid 17,0 g (2 Mol.) Piperidin, ebenfalls in wasserfreiem Petroläther gelöst, aus dem Scheidetrichter zufliessen. Die Einwirkung ging ebenso merklich von statten wie bei der Darstellung der aliphatischen Sulfobromphosphine. Nach mehrstündigem Digerieren des Reaktionsgemisches am Rückflusskühler wurde die Lösung vom bromwasserstoffsauren Salz abfiltriert, der Äther verdunstet und der Rückstand, eine gelbe Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen überzudestillieren versucht.

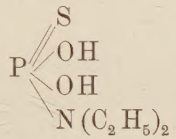
Leider musste auch hier konstatiert werden, dass die erhaltene Verbindung vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. In der Vorlage sammelten sich einige wenige Tropfen des entstandenen Piperidinsulfobromphosphin von grösserm spez. Gewicht als Wasser an.

Es ist dies ein deutliches Beispiel für die Unbeständigkeit der Bromphosphine. Während das entsprechende Diäthylaminsulfochlorphosphin sowie das Piperidinsulfochlorphosphin Verbindungen von ausserordentlicher Beständigkeit und Haltbarkeit sind, zeigen die Bromphosphine der aliphatischen Amine, zumal mit steigender Kohlenstoffatomzahl, eine immer grössere Unbeständigkeit, die bei der korrespondierenden Piperidinverbindung völlig zum Ausdruck kommt.

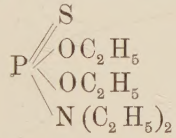
Es muss aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, dass einerseits in den Sulfobromphosphinen der aliphatischen Amine das Molekül durch die hohe Atomzahl des Broms zu unbeständig geworden, andrerseits im Piperidin-N-sulfobromphosphin wegen des am Stickstoff gebunde-

nen Benzolkernes die Bindung zwischen P und N eine für die Existenz der Verbindung zu schwache ist. Der Versuch, das entsprechende Tetrahydrochinolin-N-sulfobromphosphin darzustellen, konnte nach den gemachten Erfahrungen ebenso wenig gelingen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass Versuche, die Phosphinsäuren darzustellen, also die beiden Bromatome durch 2 OH-Gruppen zu ersetzen



nicht gelangen. Die Versuche erstreckten sich auf Behandeln der primären Verbindung mit feuchtem Silberoxyd, Natronlauge und schliesslich auf Verseifung des Esters der primären Verbindung:



durch Erhitzen mit Wasser.

Bei sämtlichen Versuchen war zu konstatieren, dass der Schwefel eine geringere oder gleiche Affinität zum Phosphor besitzt als Brom; es bildete sich z. B. beim Behandeln mit Silberoxyd Schwefelsilber, während bei Verseifung des Äthylesters Mercaptan als Zersetzungsprodukt nachzuweisen war.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.